

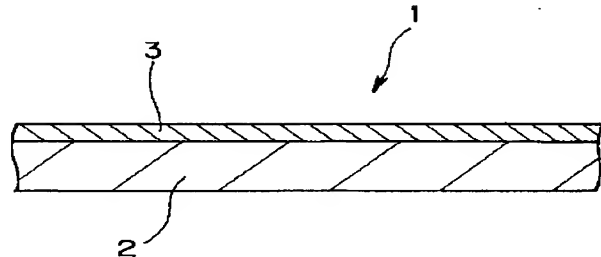
(51) Int. Cl. ^a	識別記号	F I	
B32B 9/00		B32B 9/00	A
27/32		27/32	Z
27/34		27/34	
27/36		27/36	
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全11頁)			
(21) 出願番号	特願平10-95316	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月24日	(72) 発明者	市村 公二 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	駒田 実 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 米田 潤三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 透明バリアフィルムとこれを用いた積層材および包装用容器

(57) 【要約】

【課題】 優れた透明性と高いバリア性を有し、耐衝撃性にも優れた透明バリアフィルムと、さらに後加工適性を有する積層材と、内容物の充填包装適性の良好な包装用容器を提供する。

【解決手段】 基材フィルムフィルムの少なくとも一方の面に、波長633nmにおける屈折率が1.45～1.55の範囲内にあるような酸化珪素を主体とする薄膜を化学気相蒸着法(CVD法)で形成してバリア層とし、あるいは、赤外分光法による分光スペクトルにおいて1060～1090cm⁻¹の範囲内に珪素原子と酸素原子からなる伸縮振動吸収(Si-O-Si伸縮モード)のピークをもつような酸化珪素を主体とする薄膜を化学気相蒸着法(CVD法)で形成してバリア層とすることにより、透明バリアフィルムを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、前記バリア層は化学気相蒸着法（CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜であって波長 633nm における屈折率が 1.45～1.55 の範囲内にあることを特徴とする透明バリアフィルム。

【請求項 2】 基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、前記バリア層は化学気相蒸着法（CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜であり、該バリア層の赤外分光法により測定した分光スペクトルにおいて、1000～1100cm⁻¹ の範囲に最も大きな吸収を示すピークとして現れる珪素原子と酸素原子からなる伸縮振動吸収（Si—O—Si 伸縮モード）のピークの位置が 1060～1090cm⁻¹ の範囲内にあることを特徴とする透明バリアフィルム。

【請求項 3】 前記基材フィルムは、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリアミドフィルム、および、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのいずれかであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の透明バリアフィルム。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の透明バリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の透明バリアフィルムのバリア層上にヒートシール性樹脂層を設けたことを特徴とする積層材。

【請求項 6】 バリア層が形成されていない基材フィルム上に基材を積層して備えることを特徴とする請求項 5 に記載の積層材。

【請求項 7】 基材上にヒートシール性樹脂層を備えることを特徴とする請求項 6 に記載の積層材。

【請求項 8】 バリア層とヒートシール性樹脂層との間にアンカーコート剤層および／または接着剤層を有することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 7 のいずれかに記載の積層材。

【請求項 9】 請求項 4 乃至請求項 8 のいずれかに記載の積層材を用い、ヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函したことを特徴とする包装用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明バリアフィルムとこれを用いた積層材および包装用容器に係り、特に優れたバリア性、透明性および耐衝撃性を備える透明バリアフィルムと、優れた保存適性と電子レンジ適性および後加工適性を有する積層材、包装用容器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、酸素ガスおよび水蒸気等に対するバリア性を備え、食品や医薬品等の良好な保存適性

を有する包装用材料として、種々のものが開発され提案されているが、近年それらとして、可撓性プラスチック基材の上にポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体のコーティング層を設けた構成からなる透明バリアフィルムや、可撓性プラスチック基材の上に酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリアフィルム、また、それらを使用した包装用積層材および包装用容器等が提案されている。

【0003】これらのものは、従来のアルミニウム箔等を使用した包装用積層材等と比較して透明性に優れ、同時に水蒸気、酸素ガス等に対し高いバリア性と保香性を有し、包装用材料、その他等にその需要が大いに期待されているものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材等のうち、ポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体のコーティング層を設けた透明バリアフィルムにおいては、酸素、水蒸気に対するバリア性が十分でなく、特に高温での殺菌処理においてバリア性の著しい低下が生じるという問題がある。さらに、ポリ塩化ビニリデンのコーティング層を設けた透明バリアフィルムは、焼却時に有毒なダイオキシンを発生し、環境への悪影響が懸念されている。

【0005】一方、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた透明バリアフィルムは、環境への影響もほとんどなく、良好なバリア性を示す。しかしながら、従来のアルミニウム箔を用いた包装用積層材等と比べた場合、酸素、水蒸気等に対するバリア性能が劣るという問題点がある。

【0006】更に、生活水準の向上に伴い、包装用材料に求められる性能も一層の高い性能が要求されてきている。すなわち、優れた透明性を有し、かつ、高いバリア性をもった透明バリアフィルムが求められている。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、優れた透明性と高いバリア性を有し、耐衝撃性にも優れた透明バリアフィルムと、さらに後加工適性を有する積層材と、内容物の充填包装適性が良好な包装用容器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明の透明バリアフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に設けられたバリア層とを少なくとも有し、前記バリア層は化学気相蒸着法（CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜であって波長 633nm における屈折率が 1.45～1.55 の範囲内にあるような構成とした。

【0009】また、本発明の透明バリアフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の面に

設けられたバリア層とを少なくとも有し、前記バリア層は化学気相蒸着法（CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜であり、該バリア層の赤外分光法により測定した分光スペクトルにおいて、 $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ の範囲に最も大きな吸収を示すピークとして現れる珪素原子と酸素原子からなる伸縮振動吸収（Si-O-Si伸縮モード）のピークの位置が $1060\sim1090\text{ cm}^{-1}$ の範囲内にあるような構成とした。

【0010】そして、本発明の透明バリアフィルムは、前記基材フィルムが二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリアミドフィルム、および、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのいずれかであるような構成とした。

【0011】本発明の積層材は、上記の透明バリアフィルムの少なくとも一方の面にヒートシール性樹脂層を設けたような構成とした。

【0012】また、本発明の積層材は、上記の透明バリアフィルムのバリア層上にヒートシール性樹脂層を設けたような構成、バリア層が形成されていない基材フィルム上に基材を積層して備えるような構成とし、さらに、基材上にヒートシール性樹脂層を備えるような構成とした。

【0013】また、本発明の積層材は、バリア層とヒートシール性樹脂層との間にアンカーコート剤層および／または接着剤層を有するような構成とした。

【0014】本発明の包装用容器は、上記の積層材を用い、ヒートシール性樹脂層を熱融着して製袋または製函したような構成とした。

【0015】このような本発明では、酸化珪素を主体とした薄膜からなるバリア層が優れた透明性を備えるとともに緻密であり、透明バリアフィルムに極めて高い透明性とバリアー性および耐衝撃性を付与し、この透明バリアフィルムを用いた積層材は、上記の各特性に加えヒートシール性樹脂層による後加工適性が付与され、この積層材を製袋または製函した包装用容器は優れた内容物の充填包装適性が備えられている。

【0016】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

透明バリアフィルム

図1は本発明の透明バリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。図1において透明バリアフィルム1は基材フィルム2と、この基材フィルム2の一方の面に形成されたバリアー層3とからなる。尚、本発明の透明バリアフィルムは、基材フィルム2の両面にバリア層3を備えるものでもよい。

（基材フィルム）本発明の透明バリアフィルム1を構成する基材フィルム2は、バリア層3を保持し得る透明なフィルムであれば特に制限はなく、透明バリアフィルムの使用目的等から適宜選択することができる。具体的に

は、基材フィルム2としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の延伸（一軸ないし二軸）または未延伸の可撓性樹脂フィルムを用いることができる。基材フィルム2の厚さとしては、 $5\sim500\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で適宜設定することができる。

【0017】また、上記のような基材フィルム2は、必要に応じて、その表面にアンカーコート剤等をコーティングして表面平滑化処理等を施したものであってもよい。

（バリア層）本発明の透明バリアフィルム1を構成するバリア層3は、プラズマ化学気相蒸着法、熱化学気相蒸着法、光化学気相蒸着法等の化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition法、CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜からなる層である。この酸化珪素薄膜の構成要素としては、基本的には、主として珪素および酸素からなる薄膜であり、その構成比率は問わないが、好ましくは、珪素と酸素の構成原子数の比率で、1対1.0から1対2.0の範囲であることが望ましい。また、酸化珪素薄膜の主たる構成要素である珪素および酸素の他に、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、チタン、ジルコニウム、イットリウム等の金属や、炭素、ホウ素、窒素、フッ素等の非金属元素が含まれていても構わない。

【0018】本発明では、上記の酸化珪素薄膜は、波長 633 nm における屈折率が $1.45\sim1.55$ の範囲内にあるような酸化珪素薄膜、および／または、赤外分光法による分光スペクトルにおいて $1060\sim1090\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に珪素原子と酸素原子からなる伸縮振動吸収（Si-O-Si伸縮モード）のピークをもつような酸化珪素薄膜である。

【0019】本発明における屈折率とは、光学的測定、すなわち、エリプソメトリー法、あるいは、分光特性測定によって得られるものである。また、屈折率は測定光の波長による依存性をもつので、本発明でいう屈折率は、測定光の波長が 633 nm であるときの屈折率をいう。

【0020】ここで、上記のような可視光領域の屈折率は、対象としている媒体中の光散乱能によって決定される。光散乱は、電子によって生じるため、ある原子の光散乱能は、その原子に帰属する電子の数や状態によって決まり、原子の種類によってはほぼ一定の値になる。したがって、媒体の屈折率は、媒体中に含まれている原子の一原子当たりの光散乱能と、光散乱を生じさせる原子が

単位体積当たりに含まれる量に比例する。すなわち、単位体積当たりに含まれる原子の数が一定であれば、その原子の構成比率（媒体の化学組成）によって屈折率が決まる。例えば、珪素と酸素の場合、珪素の方が光散乱光が高いため、珪素が多く、酸素が少ない場合に屈折率が高くなる。また、媒体の化学組成が一定であれば、単位体積当たり含まれる原子の数が多きほど、すなわち、原子間の距離が短く緻密な状態を形成しているほど、屈折率は高くなる。

【 0 0 2 1 】本発明においては、上記の測定により得られる波長 6 3 3 n m における屈折率が 1 . 4 5 ~ 1 . 5 5 の範囲内にあることが必要であり、酸化珪素薄膜の屈折率が 1 . 4 5 未満であると、上述のように、原子間隔が広がって媒体が疎な状態となり、酸化珪素薄膜の緻密性が失われ、バリア層 3 が必要とされる十分なバリア性、耐衝撃性を確保することができない。したがって、屈折率が高い程好ましいが、上述したように、化学組成を維持したままで最大限緻密性を向上させても 1 . 5 5 を超えるような屈折率をもつ酸化珪素薄膜の成膜は困難である。それ以上に屈折率を上昇させると、化学組成に変化が生じ、酸素に対する珪素の比率が増大して珪素の酸化度が減少することになり、このような珪素の酸化度の減少は、酸化珪素薄膜の可視光に対する吸収係数の上昇を来し、バリア層 3 の透明性に重大な影響を与えるので好ましくない。尚、酸化珪素薄膜の屈折率は、成膜方式、成膜条件によって変えることができる。

【 0 0 2 2 】本発明における赤外分光スペクトルは、透過法、または、反射法により測定される酸化珪素薄膜の赤外光に対する吸収特性である。上記の測定によって測定した場合に得られる赤外吸収ピークのうち、1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 c m ⁻¹ の間にあって、最も大きな吸収を示すピークは、S i - O - S i 結合の伸縮振動ピークであることが知られている。本発明においては、酸化珪素薄膜における上記のピークが 1 0 6 0 ~ 1 0 9 0 c m ⁻¹ の範囲内であることが必要とされる。ピーク位置が上記範囲からはずれると、酸化珪素薄膜の緻密性が低下して、バリア層 3 が必要とされる十分なバリア性、耐衝撃性を確保することができない。尚、酸化珪素薄膜の上記のピーク位置は、成膜方式、成膜条件によって変えることができる。

【 0 0 2 3 】透明バリアフィルム 1 のバリア層 3 である酸化珪素薄膜の膜厚としては、使用する基材フィルム 2 の種類、酸化珪素薄膜の成膜条件等によっても異なるが、例えば、5 0 ~ 3 0 0 0 Å 程度、好ましくは、1 0 0 ~ 1 0 0 0 Å 程度の範囲内で任意に選択して設定することができる。

【 0 0 2 4 】尚、本発明においては、上記のような酸化珪素薄膜からなるバリア層 3 に、後加工適性を向上させる目的で、コロナ処理、プラズマ処理、シランカップリング処理等の表面処理を施しても構わない。

【 0 0 2 5 】次に、基材フィルム 2 上へのバリア層 3 の形成方法について説明する。例えば、プラズマ化学気相蒸着法による基材フィルム 2 上への酸化珪素薄膜の形成は、シラン等の珪素化合物のガス、または、ヘキサメチルジシロキサンやテトラエトキシシラン等の有機珪素化合物のガス、および、酸素あるいは笑気ガス等の酸化性をもったガスを原料ガスとしてチャンパー内に導入し、チャンパー内の圧力を 0 . 5 ~ 3 0 P a 程度の圧力に維持し、チャンパー内に設置した電極に直流電圧、または、交流電圧を印加することでグロー放電プラズマを生成させ、そのプラズマの活性により原料ガスを反応させることで、基材フィルム 2 上に酸化珪素の薄膜を形成してバリア層 3 とすることができる。また、光化学気相蒸着法では、一定圧力に維持したチャンパー内に原料ガスを導入し、チャンパー壁面に取り付けられた光透過性の窓からレーザー光や紫外光を照射することによって、原料ガスにエネルギーを付与して反応させ、これにより基材フィルム 2 上に酸化珪素の薄膜を形成してバリア層 3 とすることができる。

【 0 0 2 6 】このような化学気相蒸着法による基材フィルム 2 上への酸化珪素薄膜の形成に用いる原料ガスのうち、有機珪素化合物としては、上記のヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラエトキシシラン（TEOS）の他に、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメトキシシラン（TMOS）、メチルトリメトキシシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、エチルシラン等を挙げることができる。これらの有機珪素化合物のガスのかなで、TMDSO、HMDSO、TEOS、TMOS は、形成された酸化珪素薄膜の特性や材料の取り扱い性、材料コスト等の面から特に好ましい。

【 0 0 2 7 】図 2 はプラズマ化学気相蒸着法による成膜装置の一例を示す図である。図 2 において、プラズマ CVD 装置 1 0 1 は、チャンパー 1 0 2、このチャンパー 1 0 2 内に配設された供給ローラ 1 0 3、巻取ローラ 1 0 4、コーティングドラム 1 0 5、補助ローラ 1 0 6、1 0 6 を備え、コーティングドラム 1 0 5 は冷却されているとともに、チャンパー 1 0 2 内は真空ポンプ 1 0 8 により所望の真空度に設定できるようになっている。さらに、チャンパー 1 0 2 内のコーティングドラム 1 0 5 の近傍には、原料供給ノズル 1 0 9 の開口部（ガス導入口）が位置しており、この原料供給ノズル 1 0 9 の他端は、チャンパー 1 0 2 外部に配設されている原料供給装置 1 1 2 に接続されている。また、コーティングドラム 1 0 5 の近傍には電極板 1 1 3 を設置し、この電極板 1 1 3 は電源 1 0 7 に接続されてプラズマの発生を促進している。

【 0 0 2 8 】上述のようなプラズマ CVD 装置 1 0 1 の供給ローラ 1 0 3 に、基材フィルム 2 の原反を装着し、

補助ローラ 106、コーティングドラム 105、補助ローラ 106 を経由して巻取ローラ 104 に至る図示のような原反搬送パスを形成する。

【0029】次に、チャンバー 102 内を真空ポンプ 108 により減圧して、真空度 0.5~30Pa 程度とする。そして、原料供給装置 112 から供給されるガス化された有機珪素化合物および酸素ガスを混合し、この混合ガスを原料供給ノズル 109 を介してチャンバー 102 中に導入する。

【0030】一方、電極板 113 には電源 107 から所定の電圧が印加されているため、チャンバー 102 内の原料供給ノズル 109 の開口部（ガス導入口）とコーティングドラム 105 との近傍でグロー放電プラズマ P が確立される。この状態で、基材フィルム 2 を一定速度で搬送させ、グロー放電プラズマ P によって、冷却したコーティングドラム 105 の周面上の基材フィルム 2 上に酸化珪素の薄膜からなるバリア層 3 を形成する。

【0031】このようにバリア層が形成された基材フィルム 2 は巻取ローラ 104 に巻き上げられる。

【0032】上記のようなプラズマ CVD 装置 101 におけるバリア層 3 の形成では、プラズマ化した原料ガスを酸素で酸化しながら SiO₂ の形で基材フィルム 2 上に薄膜が形成されるので、形成された酸化珪素薄膜は、緻密なものとなる。

積層材

次に、本発明の積層材について、上述の本発明の透明バリアフィルム 1 を用いた例を挙げて説明する。

【0033】図 3 は、本発明の積層材の実施形態を示す概略断面図である。図 3 において積層材 11 は、基材フィルム 2 の一方の面にバリア層 3 を備えた透明バリアフィルム 1 と、この透明バリアフィルム 1 のバリア層 3 上にアンカーコート剤層および／または接着剤層 12 を介して形成したヒートシール性樹脂層 13 とを備えている。

【0034】積層材 11 を構成するアンカーコート剤層 12 は、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤等を使用して形成することができる。アンカーコート剤層 12 の形成は、上記のようなアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート等の公知のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、0.1~5g/m²（乾燥状態）程度が好ましい。

【0035】また、積層材 11 を構成する接着剤層 12 は、例えば、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリ（メタ）アクリル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリオレフィン系、カゼイン、ワックス、

エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリブタジエン系等のビヒクルを主成分とする溶剤型、水性型、無溶剤型、あるいは、熱溶融型等の各種のラミネート用接着剤を使用して形成することができる。接着剤層 12 の形成は、上記のようなラミネート用接着剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去して行うことができる。上記のラミネート用接着剤の塗布量としては 0.1~5g/m²（乾燥状態）程度が好ましい。

【0036】積層材 11 を構成するヒートシール性樹脂層 13 に用いるヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融し相互に融着し得る樹脂を挙げることができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等を使用することができる。ヒートシール性樹脂層 13 は、上述のようなヒートシール性樹脂を塗布して形成してもよく、また、上述のようなヒートシール性樹脂からなるフィルムないしシートをラミネートして形成してもよい。このようなヒートシール性樹脂層 13 の厚みは、5~300μm、好ましくは 10~100μm の範囲内で設定することができる。

【0037】図 4 は、本発明の積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。図 4 において積層材 21 は、基材フィルム 2 の一方の面にバリア層 3 を備えた透明バリアフィルム 1 と、この透明バリアフィルム 1 のバリア層 3 上にアンカーコート剤層および／または接着剤層 22 を介して形成したヒートシール性樹脂層 23 と、透明バリアフィルム 1 の基材フィルム 2 の他方の面（バリア層非形成面）に設けられた基材 24 とを備えている。

【0038】積層材 21 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 22 およびヒートシール性樹脂層 23 は、上述の積層材 11 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 12 およびヒートシール性樹脂層 13 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

【0039】積層材 21 を構成する基材 24 としては、例えば、積層材 21 が包装用容器を構成する場合、基材 24 が基本素材となることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する樹脂のフィルム

ないしシートを使用することができる。具体的には、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、フッ素系樹脂等の強靱な樹脂の延伸（一軸ないし二軸）または未延伸のフィルムないしシートを挙げることができる。この基材 2 4 の厚みは、5 ～ 1 0 0 μm 、好ましくは 1 0 ～ 5 0 μm 程度が望ましい。

【0 0 4 0】また、本発明においては、基材 2 4 に、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷が施されていてもよい。このような文字等は、積層材 2 1 を構成する透明バリアフィルム 1 が優れた透明性を有するので、この透明バリアフィルム 1 を介して極めて良好に視認することができる。

【0 0 4 1】さらに、本発明では、基材 2 4 として、例えば、紙層を構成する各種の紙基材を使用することができる。具体的には、賦形性、耐屈曲性、剛性等をもった紙基材であり、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等の紙基材を使用することができる。このような紙基材としては、坪量約 8 0 ～ 6 0 0 g/m^2 程度のもの、好ましくは、坪量約 1 0 0 ～ 4 5 0 g/m^2 程度のものを使用することが望ましい。

【0 0 4 2】また、本発明では、基材 2 4 として、上述の樹脂のフィルムないしシートと上述の紙基材とを併用して使用することもできる。

【0 0 4 3】図 5 は、本発明の積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。図 5 において積層材 3 1 は、基材フィルム 2 の一方の面にバリア層 3 を備えた透明バリアフィルム 1 と、この透明バリアフィルム 1 のバリア層 3 上にアンカーコート剤層および/または接着剤層 3 2 を介して形成したヒートシール性樹脂層 3 3 と、透明バリアフィルム 1 の基材フィルム 2 の他方の面（バリア層非形成面）に設けられた基材 3 4 と、この基材 3 4 上に形成したヒートシール性樹脂層 3 5 とを備えている。

【0 0 4 4】積層材 3 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 3 2 およびヒートシール性樹脂層 3 3、3 5 は、上述の積層材 1 1 を構成するアンカーコート剤層、接着剤層 1 2 およびヒートシール性樹脂層 1 3 と同様とすることができ、また、積層材 3 1 を構成する基材 3 4 は、上述の積層材 2 1 を構成する基材 2 4 と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

【0 0 4 5】尚、本発明の積層材には、さらに、例えば、水蒸気、水等のバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸

ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。

【0 0 4 6】これらの材料は、一種または 2 種以上を組み合わせて使用することができ、厚みは任意であるが、通常、5 ～ 3 0 0 μm 、好ましくは 1 0 ～ 1 0 0 μm 程度である。

【0 0 4 7】さらに、包装用容器の用途に本発明の積層材が使用される場合、通常、包装用容器は物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、積層材にも厳しい包装適性が要求される。具体的には、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このため、本発明の積層材には、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して、基材フィルム 1、基材 2 4、3 4、あるいは、他の構成部材として使用することができる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS 系樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS 系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。

【0 0 4 8】上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から 3 0 0 μm 程度の範囲から選択して使用することができ、積層位置は特に制限はない。また、本発明においては、フィルムないしシートは、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。

【0 0 4 9】上述の積層材 1 1、2 1、3 1 のような本発明の積層材は、通常の包装材料をラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出

しラミネーション法、Tダイ押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、共押し出しインフレーション法等を用いて製造することができる。

【0050】尚、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系等のラミネート用接着剤等の公知の接着剤等を使用することができる。

包装用容器

次に、本発明の包装用容器について説明する。

【0051】本発明の包装用容器は、本発明の積層材を用いて熱融着により製袋または製函したものである。

【0052】具体的には、包装用容器が軟包装袋の場合、本発明の積層材のヒートシール性樹脂層の面を対向させて折り重ねるか、あるいは、本発明の積層材二枚を重ね合わせ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態により熱融着してシール部を形成することにより、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。

【0053】上記において、熱融着は、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

【0054】図6は、上記のような本発明の包装用容器の一実施形態を示す斜視図である。図6において包装用容器51は、1組の本発明の積層材11を、そのヒートシール性樹脂層13が対向するように重ね合わせ、この状態で周辺部の三方において熱融着を行ってシール部52を形成したものである。この包装用容器は51は、周辺部の残りの一方に形成された開口部53から内容物を充填することができる。そして、内容物を充填した後に、上記開口部53を熱融着してシール部を形成することにより、内容物を充填包装した包装用容器とすることができる。

【0055】本発明の包装用容器は、上記の他に、例えば、自立性包装袋（スタンディングパウチ）等も可能であり、さらに、本発明の積層材を使用してチューブ容器等も製造することができる。

【0056】尚、本発明においては、上記のような包装用容器に、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0057】また、本発明の包装用容器が紙基材を含む

液体充填用紙容器の場合、紙基材を積層した本発明の積層材を使用して、所望の紙容器を製造するためのブランク板を作製し、このブランク板を使用して胴部、底部、頭部等を形成することにより、例えば、ブリックタイプ、フラットタイプあるいはグーベルトップタイプの液体用紙容器等を製造することができる。また、その形状は、角形容器、丸形等の円筒状の紙缶等のいずれのものでも製造することができる。

【0058】図7は、本発明の包装用容器である上記の液体充填用紙容器の一実施形態を示す斜視図であり、図8は、図7に示される包装用容器に用いるブランク板の平面図である。ブランク板70は、例えば、図5に示される本発明の積層材31を使用し、容器形成における折り曲げ加工用の押圧線m、m・・・と、容器61の胴部62を構成する胴部パネル71、72、73、74と、容器61の頂部63を構成する頂部パネル71a、72a、73a、74aと、容器61の底部64を構成する底部パネル71b、72b、73b、74bと、筒体形成用の熱融着用パネル75とを備えるように打ち抜き加工して作製されたものである。このブランク板70を押圧線m、m・・・で折り曲げ、胴部パネル71の端部内側と熱融着用パネル75の外側とを熱融着して筒体を形成し、その後、底部パネル71b、72b、73b、74bを押圧線m、m・・・で折り曲げ熱融着し、頂部の開口から液体を充填した後に、頂部パネル71a、72a、73a、74aを押圧線m、m・・・で折り曲げ熱融着することにより、液体を充填包装した包装用容器61とすることができる。

【0059】本発明の包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、ケミカルカイロ等の雑貨品、その他等の種々の物品の充填包装に使用されるものである。

【0060】

【実施例】次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

（実施例1）基材フィルムとしてロール状の二軸延伸ポリアミドフィルム（ユニチカ（株）製エンブロンE200、厚み15μm、幅600mm、長さ5000m）を準備し、これを巻取り式の化学気相蒸着装置のチャンバー内に装着した。次に、化学気相蒸着装置のチャンバー内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 3.0×10^{-6} Torr (4.0×10^{-3} pa)まで減圧した。

【0061】また、原料ガスとして、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）（東レ・ダウ・コーニング・シリコーン（株）製SH-200-O.65CS）、および、酸素ガス（太陽東洋酸素（株）製、純度99.99%以上）を準備した。

【0062】次に、コーティングドラムの近傍に、コーティングドラムと対向するように1枚の電極板を配置

し、このコーティングドラムと電極板との間に 4 0 k H z の高周波電圧を印加した（投入電力 2 . 5 k W）。そして、チャンバー内の電極板近傍にガス導入口を設け、HMDSO を流量 0 . 1 s l m で、酸素ガスを流量 3 s l m で導入し、真空ポンプとチャンバーとの間にあるバルブの開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー内の圧力を 5 . 0 × 1 0 ⁻² T o r r (6 . 7 P a) に保って、基材フィルム上に酸化珪素の薄膜を形成した。基材フィルムの走行速度は、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように 2 5 m / 分に設定した。また、酸化珪素薄膜の膜厚は、蛍光 X 線分析装置（理学電気（株）製 R I X - 3 1 0 0）を用いて測定した。これにより、本発明の透明バリアフィルム（試料 1）を得た。

（実施例 2）チャンバー内に導入する HMDSO の流量を 0 . 2 s l m とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、基材フィルムの走行速度を 3 5 m / 分に設定した他は、実施例 1 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 2）を得た。

（実施例 3）コーティングドラムと電極板との間に印加する高周波電圧の投入電力を 1 . 5 k W とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、基材フィルムの走行速度を 1 8 m / 分に設定した他は、実施例 1 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 3）を得た。

（実施例 4）チャンバー内に導入する HMDSO の流量を 0 . 5 s l m とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、基材フィルムの走行速度を 5 0 m / 分に設定した他は、実施例 1 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 4）を得た。

（実施例 5）基材フィルムとしてシート状の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製ルミラー S - 1 0、厚み 5 0 μ m、大きさ 2 0 0 m m × 1 5 0 m m）を準備した。

【 0 0 6 3】次に、バッチ式の化学気相蒸着装置のチャンバー内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 1 . 0 × 1 0 ⁻⁵ T o r r (1 . 3 × 1 0 ⁻³ P a) まで減圧した。

【 0 0 6 4】次いで、チャンバー内に 2 枚の電極板を対向させて設置し、一方の電極板に 1 3 . 5 6 M H z の高周波電圧を印加し（投入電力 3 0 0 W）、他方の電極板を接地した。そして、上記の基材フィルムを、電力を投入する側の電極板上に載置した。

【 0 0 6 5】次に、原料ガスとして、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）（東レ・ダウ・コーニング・シリコン（株）製 SH - 2 0 0 - 0 . 6 5 C S）、および、酸素ガス（太陽東洋酸素（株）製 純度 9 9 . 9 9 % 以上）を準備し、チャンバー内の電極板近傍にガス導入口を設け、HMDSO を流量 1 0 s c c m で、酸素ガスを流量 3 0 s c c m で導入し、真空ポンプとチャンバーとの間にあるバルブの開閉度を制御することによ

り、成膜時のチャンバー内の圧力を 8 . 0 × 1 0 ⁻² T o r r (1 0 . 7 P a) に保って、基材フィルム上に酸化珪素の薄膜を形成した。成膜時間は、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように 5 分間に設定した。また、酸化珪素薄膜の膜厚は、蛍光 X 線分析装置（理学電気（株）製 R I X - 3 1 0 0）を用いて測定した。これにより、本発明の透明バリアフィルム（試料 5）を得た。

（実施例 6）チャンバー内に導入する HMDSO の流量を 3 0 s c c m とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、成膜時間を 3 . 5 分間に設定した他は、実施例 5 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 6）を得た。

（実施例 7）チャンバー内に導入する HMDSO の流量を 5 0 s c c m とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、成膜時間を 3 分間に設定した他は、実施例 5 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 7）を得た。

（実施例 8）電極板の間に印加する高周波電圧の投入電力を 1 0 0 W とし、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、成膜時間を 1 2 分間に設定した他は、実施例 5 と同様にして、本発明の透明バリアフィルム（試料 8）を得た。

（比較例）接地させた側の電極板上に基材フィルムを載置し、また、酸化珪素薄膜の膜厚が 5 0 0 Å となるように、成膜時間を 4 . 5 分間に設定した他は、実施例 5 と同様にして、比較の透明バリアフィルム（比較試料）を得た。

（評価）上記のようにして作製した各透明バリアフィルムの酸化珪素薄膜について、屈折率と赤外吸収ピーク位置を下記のようにして測定し、結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 6 6】屈折率

エリプソメトリー（J o b i n Y v o n 社製 U V I S E L）を用いて可視光域全域において測定し、波長 6 3 3 n m における測定値を屈折率とした。

【 0 0 6 7】赤外吸収ピーク位置

フーリエ変換赤外分光測定装置（日本分光（株）製 F T / I R - 6 0 0）を用いて測定し、1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 c m ⁻¹ の間にあって、最も大きな吸収を示すピークを Si - O - Si の伸縮振動吸収のピークとし、そのピーク位置を測定した。

【 0 0 6 8】また、上記のようにして作製した各透明バリアフィルムについて、下記の条件で酸素透過率、水蒸気透過率、および後加工適性・充填包装適性を測定、評価して、結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 6 9】酸素透過率

酸素ガス透過率測定装置（モダンコントロール社製 O X T R A N 2 / 2 0）を用いて、温度 2 3 ° C、湿度 5 0 % R H で測定した。

【 0 0 7 0】酸素バリア性の実用レベル：6 . 0 c c /

$\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下

水蒸気透過率

水蒸気透過率測定装置（モダンコントロール社製 P E R M A T R A N - W 3 / 3 1 ）を用いて、温度 3 8 °C、湿度 1 0 0 % R H で測定した。

【 0 0 7 1 】水蒸気バリア性の実用レベル：6 . 0 g / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下

後加工適性・充填包装適性

2 液硬化型ポリウレタン系樹脂の 7 % 溶液からなる接着剤を使用し、作製した各透明バリアフィルムの酸化珪素薄膜上に接着剤層（厚み 1 μm ）を形成した。次いで、このプライマー層上に、低密度ポリエチレンを押し出しコートして、厚み 6 0 μm のヒートシール性樹脂層を形成し、図 3 に示されるような層構成の積層材を作製した。次に、各積層材を使用し、製袋機により製袋して図

表 1

透明バリアフィルム	屈折率	赤外吸収ピーク位置 (cm^{-1})	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	後加工適性・充填包装適性
試料 1	1. 4 9 0	1 0 7 0	1. 9	2. 0	○
試料 2	1. 4 8 0	1 0 6 0	2. 3	2. 5	○
試料 3	1. 4 6 5	1 0 6 5	2. 8	3. 0	○
試料 4	1. 4 7 8	1 0 5 2	5. 2	5. 8	△
試料 5	1. 4 6 0	1 0 7 2	0. 5	0. 7	○
試料 6	1. 4 5 8	1 0 6 2	1. 7	1. 2	○
試料 7	1. 4 5 5	1 0 4 5	3. 8	5. 0	△
試料 8	1. 4 4 0	1 0 7 0	4. 2	4. 8	△
比較試料	1. 4 3 2	1 0 4 0	1 9. 5	1 7. 0	×

表 1 に示されるように本発明の透明バリアフィルム（試料 1 ～ 8 ）は、いずれも良好なバリア性と後加工適性、充填包装適性を有し、特に、試料 1 ～ 3 、 5 、 6 は、バリア性と後加工適性、充填包装適性に優れることが確認された。

【 0 0 7 6 】一方、比較試料は、本発明の透明バリアフィルムに比べて酸素バリア性、水蒸気バリア性とも大きく劣り、さらに後加工適性、充填包装適性も不十分なものであった。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば化学気相蒸着法（CVD法）により形成された酸化珪素を主体とする薄膜からなるバリア層が、波長 6 3 3 n m における屈折率が 1 . 4 5 ～ 1 . 5 5 の範囲内にある、および／または、赤外分光法による分光スペクトルにおいて 1 0 6 0 ～ 1 0 9 0 cm^{-1} の範囲内に珪素原子と酸素原子からなる伸縮振動吸収（S i - O - S i 伸縮モード）のピークをもつものであり、優れた透明性をもつと

6 に示されるような 3 方シール型のプラスチック袋を製造し、このプラスチック袋に醤油を充填した後、開口部を熱融着して充填包装製品を製造した。この一連の加工における適性を下記基準で評価して、後加工適性・充填包装適性とした。

【 0 0 7 2 】（評価基準）

○：外観上欠陥はなく、通用環境下で数日経過後の内容物に全く変質がなく鮮度を保持していた。

【 0 0 7 3 】△：外観上欠陥はなく、通用環境下で数日経過後の内容物にほとんど変質がなく十分な鮮度を保持していた。

【 0 0 7 4 】×：外観上欠陥を生じた、あるいは、通用環境下で数日経過後の内容物に著しい変質が生じた。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

ともに、緻密であり高いバリア性および耐衝撃性をもつので、このようなバリア層を備えた透明バリアフィルムは、透明性に優れ、曲げなどによるクラックの発生がなく高いバリア性を安定して維持することができ、また、廃棄時における環境上の問題やバリア性の湿度依存もない。この透明バリアフィルムを用いた積層材は、上記の各特性に加えヒートシール性樹脂層による後加工適性を備えるものであり、このような積層材を製袋または製函した包装用容器は、内容物の充填包装適性に優れ、かつ、良好な電子レンジ適性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の透明バリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の透明バリアフィルムの製造に使用する化学気相蒸着装置の一例を示す図である。

【図 3】本発明の透明バリアフィルムを用いた積層材の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 4】本発明の透明バリアフィルムを用いた積層材の

他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 5】本発明の透明バリアフィルムを用いた積層材の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 6】本発明の透明バリアフィルムを用いた包装用容器の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 7】本発明の透明バリアフィルムを用いた包装用容器の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 8】図 7 に示される包装用容器の製造に使用するブランク板の平面図である。

【符号の説明】

1…透明バリアフィルム
2…基材フィルム

3…バリア層

1 1, 2 1, 3 1…積層材

1 2, 2 2, 3 2…アンカーコート剤層、接着剤層

1 3, 2 3, 3 3…ヒートシール性樹脂層

2 4, 3 4…基材

3 5…ヒートシール性樹脂層

5 1, 6 1…包装用容器

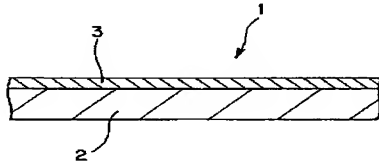
1 0 1…プラズマ化学気相蒸着装置

1 0 2…チャンバー

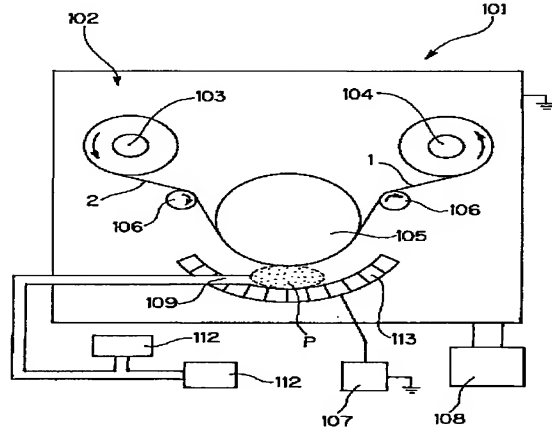
10 1 0 5…コーティングドラム

1 0 9…原料供給ノズル

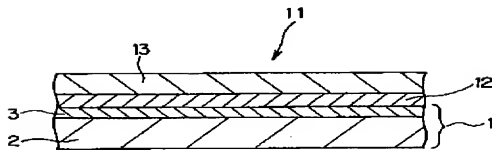
【図 1】



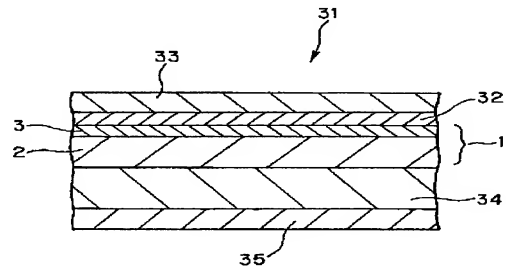
【図 2】



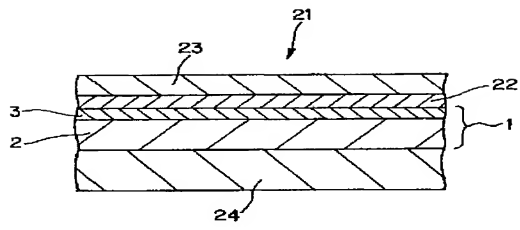
【図 3】



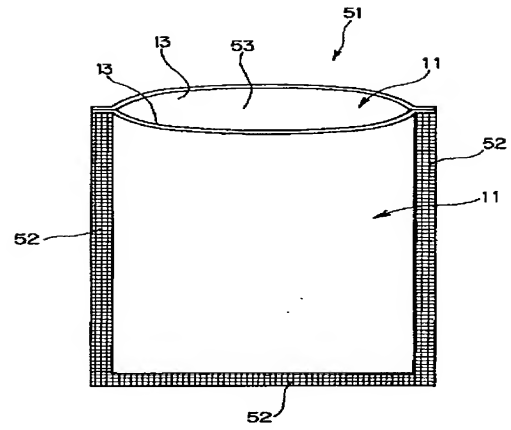
【図 5】



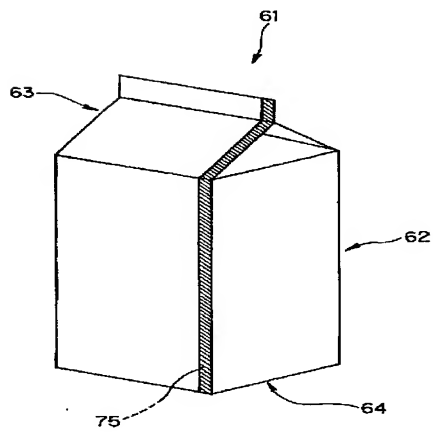
【図 4】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

